

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Epoxy based photopolymerizable composition

Patent Number: US5370971

Publication date: 1994-12-06

Inventor(s): OGAWA TETSUO (JP); SEKO KENJI (JP); MAKI TETSU (JP); IWASAWA NAOZUMI (JP)

Applicant(s): KANSAI PAINT CO LTD (JP)

Requested Patent: JP5127378

Application Number: US19920968313 19921029

Priority Number(s): JP19910315406 19911101

IPC Classification: G03C1/725; C08G59/18

EC Classification: C08G59/14K, C09J163/00, G03F7/038, G03F7/038S

Equivalents:

Abstract

A photopolymerizable composition comprising: (a) an aromatic epoxy resin derivative containing, per kilogram of the resin, 0.3 to 10 mole equivalents of a polymerizable unsaturated group and 0.1 to 3 mole equivalents of a specific aprotic onium salt-containing group, (b) a polysiloxane having a specific polysiloxane chain in a molecule, and containing 0.01 to 5 mole equivalents, per kilogram of the polysiloxane, of the aprotic onium salt-containing group, and (c) a photopolymerization initiator. Said photopolymerizable composition can form a resist film excellent in adhesion to a substrate, heat resistance, chemical resistance, impact resistance and solder plating property, and is suitable as a solder resist in particular.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-127378

(43)公開日 平成5年(1993)5月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/027	515			
C 08 F 299/02	MRV	7442-4 J		
299/08	MRY	7442-4 J		
C 08 L 83/04	LRV	8319-4 J 7352-4M	H 01 L 21/30	301 R

審査請求 未請求 請求項の数5(全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-315406

(22)出願日 平成3年(1991)11月1日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 小川 哲夫

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72)発明者 濱吉 健治

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72)発明者 横 哲

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光重合性組成物

(57)【要約】

【目的】 基材に対する付着性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性およびハンダメッキ性に優れたレジスト膜を形成することができ、特にソルダレジストとして好適な光重合性組成物を得る。

【構成】 (a)樹脂1kg中に0.3~10モルの重合性不飽和基及び0.1~3モルの特定の非プロトン型オニウム塩含有基を有する芳香族エポキシ樹脂誘導体、

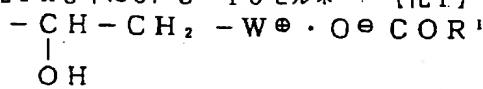
(b)1分子中に特定のポリシロキサン鎖を有するポリシロキサンであって、該ポリシロキサン1kg中に0.

01~5モルの特定の非プロトン型オニウム塩含有基を有するポリシロキサンおよび(c)光重合開始剤を必須成分とする光重合性組成物および該光重合性組成物からの硬化塗膜の形成方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 樹脂1kg中に0.3~10モル* [化1]

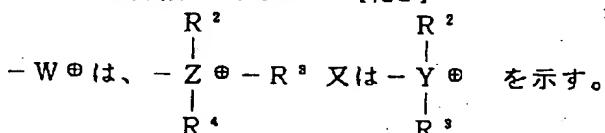


2

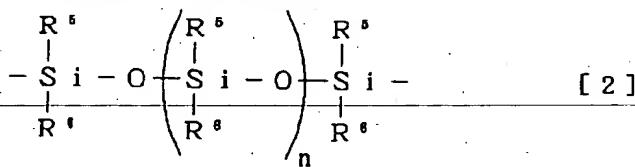
*の重合性不飽和基及び0.1~3モルの下記式[1]

[1]

[式中R¹は、水酸基、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換していてもよい炭素数1~8の※



ここでZは窒素原子又はリン原子を、Yは硫黄原子を示す。R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数1~14の有機基を示す。またこれらR¹及びR³又はR²、R³及びR⁴は一緒になって、これらが結合している窒素原子、リン原子もしくは硫黄原子と共に複素環★



[式中、R¹およびR⁶はそれぞれ同一又は異なって、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換していてもよい炭素数1~30の炭化水素基を示し、nは1~200の整数を示す。]で表わされるポリシロキサン鎖を有するポリシロキサンであって、かつ前記式

[1]で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基を該ポリシロキサン1kg中に0.01~5モル含有するポリシロキサンおよび

(c) 光重合開始剤

を必須成分とする光重合性組成物。

【請求項2】 (b) ポリシロキサンが該ポリシロキサン中に重合性不飽和基を有するものである請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項3】 (A) 基材上に請求項1記載の組成物を塗布し未硬化塗膜を形成する工程、および

(B) 該未硬化塗膜に活性光線を照射して塗膜を硬化せしめる工程を有することを特徴とする硬化塗膜の形成方法。

【請求項4】 (B) 工程後、(C) 活性光線照射による硬化塗膜を加熱処理する工程を有することを特徴とする請求項3記載の硬化塗膜の形成方法。

【請求項5】 基材上に形成された塗膜を指触乾燥せしめた後、該塗膜にフォトマスクを介して活性光線を照射し、ついで水又は希酸水溶液にて塗膜の現像を行ない、未露光部分を溶出・除去した後、加熱処理を行なうことを特徴とする請求項4記載の硬化塗膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【化2】

※炭化水素基又は水素原子を示す。

【化3】

★基を形成してもよい。]で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基を有する芳香族エポキシ樹脂誘導体、

(b) 1分子中に下記式[2]

【化3】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は光重合性組成物に関し、特にプリント配線板製造用ソルダレジストとして好適な光重合性組成物に関する。さらに本発明は上記光重合性組成物を用いた硬化塗膜の形成方法に関する。

[0002]

30 【従来の技術およびその課題】従来から、プリント配線板等に部品をハンダ付けする際に所望の部分以外へのハンダの付着を避けるため、またプリント配線板表面の回路の保護を目的としてソルダレジストが施されている。

【0003】ソルダレジストは多くの場合、レジスト用組成物をシルクスクリーン印刷法等により基板上に必要とするパターンを印刷した後に、加熱硬化せしめるか、または紫外線等の活性光線により硬化せしめることにより施されているが、電気部品、電子部品の小形化や精密化によるプリント配線の高密度化に伴い、パターン形成精度の高い液状のフォトタイプのものが提案されている。

【0004】例えば、液状の光重合性ソルダレジストをプリント配線板上にシルクスクリーン印刷、ロールコーティング等により塗布し、加熱等により指触乾燥せしめたレジスト膜上に、必要なパターンを描いたフィルムを密着させ、紫外線等の活性光線を照射し、露光部分を硬化せしめた後、現像液を用いて未露光部を溶解除去してハンダメッキ用パターン及び回路保護膜を形成している。

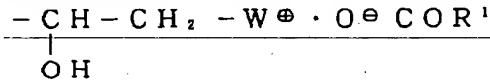
50 【0005】また回路パターンの微細化に伴い、ソルダ

3

レジストはハンダ耐熱性や耐薬品性の向上のみならず、耐衝撃性に優れた性能を有することが要求されるようになってきた。この問題の解決のため、従来公知の液状レジスト樹脂とオルガノポリシロキサンとのブレンドや化学結合によって従来の樹脂をオルガノポリシロキサンによって変性するという手段について検討を行なってきた。

【0006】しかしながら液状レジストとしてこれらの手段によって得られた樹脂を使用すると、前者の場合、相分離による貯蔵安定性の低下、後者の場合、生成物の分子量の制御が困難なために、粘度の増大による作業性の低下といった問題がある。またポリシロキサンの使用により疎水性が強まり現像性が低下するといった問題もある。

【0007】さらに従来のレジストは現像液として有機溶剤、または希アルカリ水溶液を使用している。現像液として有機溶剤を使用するものは、火災などの危険性、人体に対する毒性など安全衛生面の問題がある。一方、現像液として希アルカリ水溶液を使用するレジストは、*



4

* 熱硬化型や有機溶剤現像型のものに比較して性能が劣るという問題点がある。

【0008】本発明者らは、上記従来のレジストの欠点を解決すべく、基材に対する付着性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性およびハンダメッキ性に優れたレジスト膜を形成することができ、かつ現像液として安全衛生面上問題のない液が使用できる、光重合性組成物を得るべく鋭意研究を行なった。

【0009】

10 【課題を解決するための手段】その結果、上記目的とする性能を有するレジスト膜をプリント回路板等の基材上に形成でき、かつ、安全性の高い希酸水溶液又は水を現像液として使用でき、さらに貯蔵安定性の良好な光重合性組成物を見出し本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、(a)樹脂1kg中に0.3~1.0モルの重合性不飽和基及び0.1~3モルの下記式[1]

【0011】

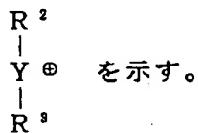
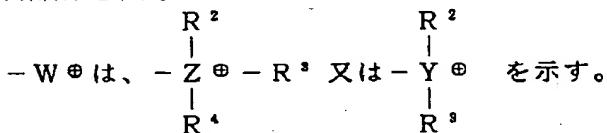
【化4】

[1]

【0012】【式中R¹は、水酸基、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換していてよい炭素数1~8の炭化水素基又は水素原子を示す。】

※【0013】

【化5】



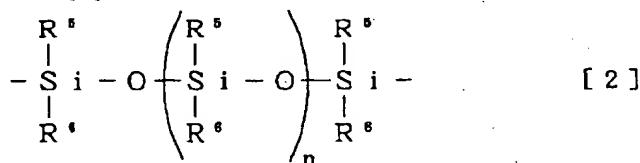
【0014】ここでZは窒素原子又はリン原子を、Yは硫黄原子を示す。R¹、R³及びR⁴は、同一又は異なって、炭素数1~14の有機基を示す。またこれらR²及びR⁵又はR²、R³及びR⁴は一緒になって、これらが結合している窒素原子、リン原子もしくは硫黄原子と共に複素環基を形成してもよい。】で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基を有する芳香族エポキシ樹脂誘導体、

(b) 1分子中に下記式[2]

【0015】

【化6】

★ロトン型オニウム塩含有基を有する芳香族エポキシ樹脂誘導体、



[2]

【0016】【式中、R⁵およびR⁶はそれぞれ同一又は異なって、アルコキシ基、エステル基もしくはハロゲン原子が置換していてよい炭素数1~30の炭化水素基を示し、nは1~200の整数を示す。】で表わされるポリシロキサン鎖を有するポリシロキサンであって、かつ前記式[1]で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基を該ポリシロキサン1kg中に0.01~5モル含有するポリシロキサンおよび

(c) 光重合開始剤を必須成分とする光重合性組成物を提供するものである。

【0017】また、本発明は、(A)基材上に上記光重合性組成物を塗布し未硬化塗膜を形成する工程、および(B)該未硬化塗膜に活性光線を照射して塗膜を硬化せしめる工程を有することを特徴とする硬化塗膜の形成方法を提供するものである。

【0018】本発明組成物における(a)成分である芳香族エポキシ樹脂誘導体は、樹脂中に重合性不飽和基及び前記式〔1〕で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基を有する必要がある。

【0019】(a)成分である芳香族エポキシ樹脂誘導体を得るには芳香族エポキシ樹脂に重合性不飽和基および非プロトン型オニウム塩含有基を導入すればよい。重合性不飽和基はオニウム塩の陽イオンとなるエポキシ樹脂に導入してもよいし、またオニウム塩の陰イオンとなる有機酸としてアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸モノメチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル等の重合性不飽和基を有するカルボン酸を使用することによって陰イオンに導入してもよい。

【0020】上記芳香族エポキシ樹脂の代表例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の芳香族ビスフェノールのジグリシルエーテル化物またはこれらのジグリシルエーテル化物と上記ビスフェノールとの重合体、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシルイソシアヌレートまたはそれらの核ハロゲン化物などが挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂を芳香族または脂肪族カルボン酸等で部分的に変性したものも使用できる。

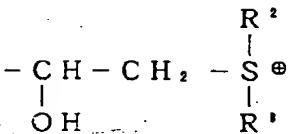
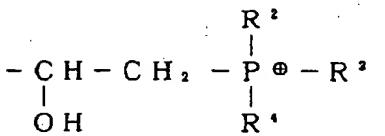
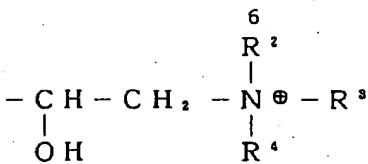
【0021】また上記芳香族エポキシ樹脂は、樹脂中のエポキシ基含有量が樹脂1kgに対して0.1モル以上であることが反応性の点から好ましく、また該樹脂の分子量は特に制限はないが、レジストなどの塗膜の指触乾燥性の点から重量平均分子量が約500以上、また塗装作業性の点から重量平均分子量が約5000以下であることが好ましい。

【0022】上記芳香族エポキシ樹脂に導入する前記重合性不飽和基としては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、イタコネート基、マレート基、フマレート基、クロトネート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、桂皮酸基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

【0023】また前記非プロトン型オニウム塩含有基は、前記式〔1〕で表わされるものであり、オニウム塩の窒素原子、リン原子もしくは硫黄原子からβ位にある炭素原子が2級の水酸基を有する基であることが必要である。このような非プロトン型オニウム塩は、第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩及び第3級スルホニウム塩のいずれかである。非プロトン型オニウム塩含有基における陽イオンの具体例を下記に示す。

【0024】

〔化7〕



【0025】〔上記各式において、R²、R'及びR'は、同一又は異なって、炭素数1～14の有機基を示す。またこれらR²及びR'又はR²、R'及びR'は一緒にあって、これらが結合している窒素原子、リン原子もしくは硫黄原子と共に複素環基を形成してもよい。〕

【0026】R²、R'及びR'で示される炭素数1～14の有機基としては、アンモニウム塩基、ホスホニウム塩基又はスルホニウム塩基のイオン化を実質的に妨害するものでない限り特に限定されるものではなく、例えば水酸基、アルコキシ基等の形態で酸素原子の如き異種原子を含有していてもよい炭素数1～14の炭化水素基が一般に用いられる。

【0027】斯かる炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基及びアラルキル基等の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基を例示できる。上記アルキル基は、直鎖状及び分枝鎖状のいずれであってもよく、炭素数8個以下、好適には低級のものが望ましく、例えばメチル、エチル、n-もしくはiso-ブロビル、n-、iso-、sec-もしくはtert-ブチル、ベンチル、ヘプチル、オクチル基等が挙げられる。上記シクロアルキル基又はシクロアルキルアルキル基としては、炭素数5～8個のものが好ましく、例えばシクロベンチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。上記アリール基には、フェニル、トルイール、キシリル基等が含まれる。また上記アラルキル基としては、ベンジル基が好適である。

【0028】また異種原子、例えば酸素原子が含有されている炭化水素基の好ましい例としては、ヒドロキシアルキル基（特にヒドロキシ低級アルキル基）、具体的にはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシベンチル、ヒドロキシヘプチル、ヒド

7

ロキシオクチル基等や、アルコキシアルキル基（特に低級アルコキシ低級アルキル基）、具体的にはメトキシメチル、エトキシメチル、エトキシエチル、n-ブロボキシエチル、iso-ブロボキシメチル、n-ブトキシメチル、iso-ブトキシエチル、tert-ブトキシエチル基等を例示できる。

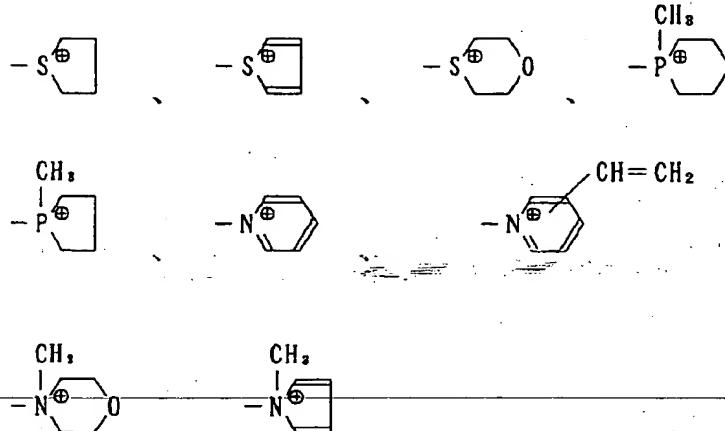
* [0029] R² 及びR³、又はR²、R³ 及びR⁴ が一緒にになって、これらが結合している窒素原子、リン原子もしくは硫黄原子と共に形成される複素環基である場合の

[化8]

-W^④ としては、下記に示すものを例示できる。

[0030]

* * [化9]



[0031] また、前記[1]式におけるR¹はオニウム塩の陰イオンを形成するカルボン酸の残基であり、R¹で示される水酸基、アルコキシ基、エステル基又はハロゲン原子が置換していてもよい炭素数1～8の炭化水素基であるが、置換されていない炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アラルキル基等の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基を例示できる。これらのうち、アルキル基及びアルケニル基が好ましく、これらの基は直鎖状及び分枝鎖状のいずれであってもよく、特に低級のものが望ましく、例えばメチル、エチル、n-もしくはiso-ブロビル、n-、iso-、sec-もしくはtert-ブチル、ベンチル、ヘブチル、オクチル、ビニル、2-メチルビニル基等が挙げられる。

[0032] 水酸基置換炭化水素基の好ましい例としては、ヒドロキシアルキル基（特にヒドロキシ低級アルキル基）、具体的にはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシベンチル、ヒドロキシヘブチル、ヒドロキシオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基置換炭化水素基の好ましい例としては、アルコキシアルキル基（特に低級アルコキシ低級アルキル基）、具体的にはメトキシメチル、エトキシメチル、エトキシエチル、n-ブロボキシエチル、iso-ブロボキシメチル、n-ブトキシメチル、iso-ブトキシエチル、tert-ブトキシエチル基等が挙げられる。エステル基置換炭化水素基の好ましい例としては、低級アルコキシカルボニルアルキル基、低級アルコキシカルボ

ニルアルケニル基等、具体的にはメトキシカルボニルメチル、ブロボキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルブチル、メトキシカルボニルブチル、メトキシカルボニルエチレン、エトキシカルボニルエチレン基等が挙げられる。ハロゲン原子置換炭化水素基の好ましい例としては、具体的にはクロロメチル、ブロモメチル、ヨードメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、クロロエチル、クロロブチル基等が挙げられる。

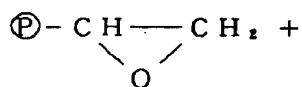
[0033] 前記(a)成分中の重合性不飽和基は、硬化化の観点から(a)成分の樹脂固形分1kg当り0.3～10モルの範囲にあるのが好ましく、0.5～5モルの範囲にあるのがより好ましい。0.3モルより少ないと、樹脂の硬化が不充分となり、一方逆に10モルより多くなると、硬化物の機械的物性が低下する傾向となるので、いずれも好ましくない。

[0034] また前記(a)成分中の非プロトン型オニウム塩含有基は、(a)成分の樹脂固形分1kg当り0.1～3モルの範囲にあるのが好ましく、0.3～2モルの範囲にあるのがより好ましい。0.1モルより少ないと、硬化不足になる傾向となるので、好ましくない。また逆に3モルより多くなると、硬化させて得られる硬化物の耐水性が低下する虞れがあるので、好ましくない。

[0035] 前記(a)成分中への重合性不飽和基の導入は、従来公知の手段を採用することにより行ない得る。例えば(1)カルボキシル基とエポキシ樹脂のエポキシ基との付加反応、(2)水酸基とエポキシ樹脂のエポキシ基との付加反応が利用でき、またエポキシ樹脂中

に水酸基がある場合には、(3) イソシアネート基と水酸基との付加反応等を利用して、エポキシ樹脂中の官能基と反応する官能基と重合性不飽和基とを有する化合物を使用することにより行なうことができる。

【0036】上記(1)の反応に使用できる重合性不飽和基とカルボキシル基とを有する化合物としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルエチルエーテル、フマル酸モノアルキルエチルエーテル等を例示できる。また上記(2)の反応に使用できる重合性不飽和基と水酸基とを有する化合物としては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール、N-メチロール(メタ)アクリラミド等の重合性不飽和基を有するモノアルコールが例示できる。また上記(3)の反応に使用できる重合性不飽和基とイソシアネート基とを有する化合物としては、上*



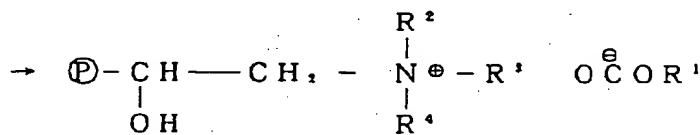
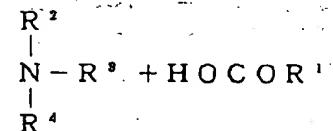
* 記重合性不飽和基を有するモノアルコールとトリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との等モル付加物や、 α -イソブロペニル- α -ジメチルベンジルイソシアネート等を付加させる方法等も利用できる。

【0037】前記芳香族エポキシ樹脂中のオニウム塩の導入は、例えば下記方法(イ)に従って行なうことができる。

(イ) 無溶剤又は不活性有機溶媒中にて、エポキシ基を有する樹脂、すなわち前記芳香族エポキシ樹脂又はその変性樹脂に第3級アミン、ホスフィン又はチオエーテル及び有機酸を同時に反応させる方法。上記樹脂に反応させるべき化合物として第3級アミンを用いる場合を例にとり、反応式で示すと以下のとおりになる。

【0038】

【化10】



[式中 \textcircled{P} は樹脂の基体部分を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記に同じ]

【0039】第3級アミンの代りにホスフィンを用いる場合には、上記反応式においてNをPに置き換えればよく、また第3級アミンの代りにチオエーテルを用いる場合には、上記反応式においてNをSに置き換え且つ R^1 を削除すればよい。上記樹脂、第3級アミン等及び有機酸の反応は、約40~80°Cの加熱下で行なわれ、1~20時間程度で該反応は完結する。

【0040】(a) 成分である芳香族エポキシ樹脂誘導体を得るためのオニウム塩の導入は、(口) 無溶剤又は不活性有機溶媒中にて、2-ハログノ-1-ヒドロキシエチル基を有する樹脂に第3級アミン、ホスフィン又はチオエーテルを反応させた後、陰イオン交換によりハロゲン原子を水酸基に置換し、次いでこれに有機酸を反応させる方法によっても行なうことができる。

【0041】前記方法(イ)および上記方法(口)において用いられる不活性有機溶媒としては、例えばエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール系溶剤、ジ

オキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、エタノール、ブロバノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等を挙げることができる。

【0042】また、有機酸($\text{HO} \text{C} \text{OR}^1$)としては R^1 が水酸基、アルコキシ基、エステル基又はハロゲン原子が置換していてもよい炭素数1~8の炭化水素基を示す陰イオンを生成する有機カルボン酸である限り、従来公知のものを広く使用でき、具体的には酢酸、蟻酸、トリメチル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、乳酸、ヒドロキシ酢酸、クロトン酸、クロル酢酸、マレイン酸モノメチルエチルエーテル、フマル酸モノエチルエチルエーテル、イタコン酸モノメチルエチルエーテル等が例示される。これらの中でも、特に解離定数(pK_a 値)が 1×10^{-3} 以上のものが好適である。

【0043】本発明における(b)成分であるポリシリカサンは、1分子中に前記式[2]で表わされるポリシリ

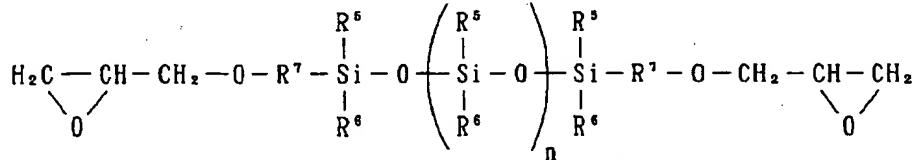
ロキサン鎖を有し、かつ前記式 [1] で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基を該ポリシロキサン 1 kg 中に 0.01~5 モル含有するものである。

[0044] 前記式[2]において、R' およびR'' はそれぞれ珪素原子に結合する基であって、R' およびR'' はそれ同一又は異なって、アルコキシ基、エスチル基もしくはハロゲン原子が置換していてもよい炭素数1~30の炭化水素基を示す。

〔0045〕斯かる炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基及びアラルキル基等の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基を例示できる。上記アルキル基およびアルケニル基は、直鎖状及び分枝鎖状のいずれであってもよく、炭素数30個以下、好適には炭素数1～18であり、例えばメチル、エチル、n-もしくはi-s-o-ブロビル、n-、i-s-c-、sec-もしくはt-e-r-t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシル、ビニル、2-メチルビニル基等が挙げられる。上記シクロアルキル基又はシクロアルキルアルキル基としては、炭素数5～8個のものが好ましく、例えばシクロ

ベンチル、シクロヘキシリ、シクロヘキシリメチル、シクロヘキシリエチル基等が挙げられる。上記アリール基には、フェニル、トルイル、キシリル基等が含まれる。また上記アラルキル基としては、ベンジル、p-メチルベンジル、フェネチル基が好適である。

〔0046〕アルコキシ基置換炭化水素基の好ましい例としては、アルコキシアルキル基、具体的には、メトキシメチル、エトキシメチル、エトキシエチル、イソプロポキシメチル、n-ブロキシエチル基等が挙げられる。エステル基置換炭化水素基の好ましい例としては、低級アルコキシカルボニルアルキル基、具体的にはメトキシカルボニルメチル、プロポキシカルボニルエチル基等が挙げられる。ハロゲン原子置換炭化水素基の好ましい例としては、具体的には、クロロメチル、クロロプロピル、2-(バーフルオロヘキシル)エチル基等が挙げら



[3]

〔0052〕〔式中、 R' 、 R'' およびnは前記と同じ意味を有し、 R'' は、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基又は置換フェニレン基を示す。〕上記式における R'' のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、1、3-ブロビレン基、1、4-ブチレン基などを挙げることができる。また R'' の置換フェニレン基としては、トリレン基、キシリレン基などを挙げることができる。

[0053] 本発明において、(b) 成分であるポリシ

*れる。

〔0047〕また前記式〔2〕における繰返し数nは1～200の整数であり、得られる硬化膜の耐衝撃性の点からnが5以上であることがより好ましく、また、得られる光重合性組成物の貯蔵安定性および現像性の点からnが100以下であることがより好ましい。(b)成分において、前記式〔2〕で表わされるポリシロキサン鎖の数は特に限定されるものではないが、(b)成分ポリシロキサン1分子中1個であることが好ましい。

10 【0048】(b) 成分であるポリシロキサンにおける前記式[1]で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基は、(a)成分において説明した非プロトン型オニウム塩含有基と同一の基であり、該基を(b)成分中に導入する方法としては、(a)成分における該基の導入方法(イ)に準じた方法(ハ)を用いることができる。

(ハ) 前記(イ)の方法において、エボキシ基を有する樹脂のかわりに前記式[2]で表わされるポリシロキサン鎖とエボキシ基とを有する化合物又は樹脂を用いる以外は同様に行なう方法。

20 【0049】また(b)成分であるポリシロキサン中に非プロトン型オニウム塩含有基を導入するには(a)成分における導入方法(ロ)に準じた方法、すなわち(ロ)の方法において、2-ハロゲノ-1-ヒドロキシエチル基を有する樹脂のかわりに、前記式[2]で表わされるポリシロキサン鎖と2-ハロゲノ-1-ヒドロキシエチル基とを有する化合物又は樹脂を用いる以外は同様に行なう方法を用いることもできる。

【0050】前記(ハ)の方法において使用される、前記式[2]で表わされるポリシロキサン鎖と1,2-エボキシ基とを有する化合物又は樹脂は、特に限定されるものではなく代表例として下記式[3]で表わされるジメチルホスホジオエチルエボキシドがある。

30

100511

[化] 11

$$\text{O} \left(\begin{array}{c} | \\ \text{Si} - \text{R}' - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{R}'' \end{array} \right)_n \text{O}$$

ロキサンは、前記式[1]で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基を(b)成分1kg中に0.01~5モル、好ましくは0.05~3モル、さらに好ましくは0.1~2モル含有する必要がある。該オニウム塩含有基が(b)成分1kg中に0.01モル未満の場合には、得られる光重合性組成物が相分離しやすく貯蔵安定性が悪くなり、また現像性も低下する。一方、該オニウム塩含有基が(b)成分1kg中に5モルを超えて存在する場合には得られる硬化物の耐水性が低下するおそれ

があるので好ましくない。

【0054】また(b)成分であるポリシロキサンは、必要に応じて重合性不飽和基を含有することができる。該重合性不飽和基としては、(a)成分における重合性不飽和基と同じものが挙げられる。(b)成分中に該重合性不飽和基を導入する方法としては、(a)成分中への重合性不飽和基の導入方法(1)、(2)又は(3)等に準ずる方法が挙げられる。すなわち(1)、(2)の方法において、芳香族エポキシ樹脂のかわりに前記式[2]で表わされるポリシロキサン鎖とエポキシ基とを有する化合物又は樹脂を使用する以外は同様に行なう方法を用いることができる。また(3)の方法においては、水酸基を有する芳香族エポキシ樹脂のかわりに、前記式[2]で表わされるポリシロキサン鎖と水酸基および必要に応じてエポキシ基を有する化合物又は樹脂を使用する以外は同様に行なう方法を用いることができる。

【0055】(b)成分中における重合性不飽和基は、(b)成分であるポリシロキサン1kg当たり5モル以下であることが好ましく、0.1~2モルの範囲にあることがより好ましい。(b)成分中に重合性不飽和基が存在すると硬化時に該重合性不飽和基の反応によって(b)成分も重合に寄与するため、光に対する感度が向上する。

【0056】本発明組成物において、(a)成分を得るための、重合性不飽和基の導入反応および非プロトン型オニウム塩含有基導入反応は、いずれの反応を先に行なってもよいが、反応の制御のしやすさの点から同時に行なうか重合性不飽和基の導入反応を先に行なうことが好ましい。また、(b)成分が重合性不飽和基を有する場合、反応順序については、上記(a)成分の場合と同様である。また、(a)成分と(b)成分とは、それぞれ単独で反応させて得てもよいし、それぞれの原料である芳香族エポキシ樹脂および前記式[2]で表わされるポリシロキサン鎖とエポキシ基とを有する化合物又は樹脂を混合して重合性不飽和基導入反応および前記方法(イ)、(ハ)に相当する非プロトン型オニウム塩含有基導入反応に供して、(a)成分と(b)成分との混合物の形で得ることもできる。

【0057】本発明組成物において、(a)成分である芳香族エポキシ樹脂誘導体と(b)成分であるポリシロキサンとの配合割合は特に限定されるものではないが、得られる塗膜性能の点などから、(a)成分100重量部に対して、(b)成分が0.1~100重量部、さらには1~50重量部の範囲にあることが好ましい。

【0058】本発明における(c)成分である光重合開始剤としては通常公知のものが用いられ、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジル、ジフェニルジスルフィド、テトラメチルチラムモノサルファイド、エオシン、チオニン、シアセチル、ミヒラーケトン、アントラキノン、クロル

アントラキノン、メチルアントラキノン、 α -ヒドロキシソブチルフェノン、 ρ -イソプロビル- α -ヒドロキシソブチルフェノン、 α 、 α' -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシリアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、メチルベンゾイルフォルメイト、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノーブロバン、チオキサントン、ベンゾフェノンなどが適用できる。これら光重合開始剤の使用量は(a)および(b)成分の合計(固体分)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲がよく、0.1重量部より少なくなると硬化性が低下する傾向があり、10重量部より多くなると硬化皮膜の機械的強度が劣化する傾向がある。

【0059】本発明組成物は、前記(a)、(b)および(c)成分のみからなっていてもよいが、通常、塗装性などの点から有機溶剤型として使用されるか、或は樹脂作成時の溶媒として水混和性の溶媒を使用し、得られる樹脂液に水を加えるか、又は水中に配合することによって、水溶液乃至分散液の形態で使用される。

【0060】上記溶媒としては、本発明における(a)、(b)および(c)成分を溶解しないしは分散出来るものであればとくに制限は無いが、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコールエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；水などが挙げられる。これらの溶媒は単独または混合して使用出来、その使用量は組成物の塗布方法などにより適宜調整する。

【0061】また本発明組成物には必要に応じて、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；ニッケル、銅、モリブデン、鉛、鉄、クロム、マンガン、スズ、コバルトから選ばれた金属の水酸化物、有機酸塩およびアルコキシドなどの熱硬化における硬化触媒を配合してもよい。これら硬化触媒の添加量は(a)および(b)成分の合計(固体分)100重量部に対して10重量部以下、さらには0.1~5重量部の範囲が好ましい。

【0062】また、本発明組成物には、さらに着色顔料、体质顔料、防錆顔料、染料、熱可塑性重合体、重合性ビニル単量体又はオリゴマー、その他レベリング剤、消泡剤、タレ止め剤等の各種添加剤を配合してもよい。着色顔料、体质顔料、防錆顔料、染料としてはインキ、塗料の分野で通常用いられるものが使用でき、本発明組成物の固体分中50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下の範囲で配合することができる。

【0063】また、重合性ビニル単量体又はオリゴマー

としては、重合性不飽和基を1個有する单官能のものであっても、2個以上有する多官能ものであってもよい。单官能ビニル单量体またはオリゴマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸、ステレンなどが挙げられる。また、多官能性ビニル单量体又はオリゴマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ノルボルネンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの重合性ビニル单量体又はオリゴマーや熱可塑性重合体の配合量は本発明組成物の固形分中30重量%以下の範囲で使用することが好ましい。

【0064】かくして得られる本発明の光重合性組成物は基材上にスプレー塗装、ハケ塗り、ロール塗装、浸漬塗装、シルクスクリーン印刷等の通常の方法に従い乾燥膜厚で通常1.0~1.0-0.μmとなるよう塗布される。また、塗布された未硬化塗膜は紫外線等の活性光線を10mj/cm²~500mj/cm²、好ましくは50mj/cm²~200mj/cm²照射することによって硬化せしめられる。

【0065】露光機としては、従来から紫外線等、活性光線硬化用に使用されているものを用いることができ、例えば、超高压水銀ランプ、高压水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。また光硬化された塗膜に、さらに加熱処理を施してもよく、例えば約120~180°Cで10~60分間加熱処理を行なうことによって樹脂中に残存する不飽和基の熱重合、*

EOCN-104S(注1)

FM5511(注2)

アクリル酸

テトラエチルアンモニウムプロマイド

ハイドロキノン

をエチレングリコールモノブチルエーテル405部の入ったフラスコ中に配合し、溶解させた後、110°Cで5時間加熱して樹脂酸価0.5のエポキシエステル樹脂溶液を得た。この溶液を約50°Cに冷却した後、N,N-ジエチルエタノールアミン140.4部、酢酸72部を加え、70°Cで10時間反応させて固形分約75%の樹脂溶液A-1を得た。

EBPS-300(注3)

FM5511

アクリル酸

ハイドロキノン

テトラブチルアンモニウムプロマイド

をエチレングリコールモノブチルエーテル450部の入ったフラスコ中に配合し、溶解させた後110°Cで5時

* 不飽和基と水酸基との付加反応などが起り高い架橋密度の塗膜が形成されると同時に塗膜中の親水性のオニウム塩基が熱分解し疎水化するために耐熱性、耐薬品性が向上する。

【0066】基材上にパターンを有する保護被膜を形成する場合、例えば回路板にパターンを有するレジスト塗膜を形成する場合、基材上に形成された未硬化塗膜を例えば100°C以下の温度で指触乾燥せしめた後、該塗膜にパターンを描いたフィルム(フォトマスク)を介して活性光線を照射し、ついで水又は3重量%以下の濃度の無機酸又は有機酸の希酸水溶液にて塗膜の現像を行ない、未露光部分を溶出・除去することによって行なうことができる。また、塗膜性能を向上させるため前述の加熱処理を行なうことが好ましい。本発明方法によって基材に対する付着性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性およびハンダメッキ性に優れたレジスト膜が得られる。

【0067】本発明組成物を使用することによって、基材に対する付着性並びに耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性に優れた塗膜を形成することができ、また、パターンを有するレジスト膜を形成する場合には、未硬化塗膜は無害な水ないしは希酸水溶液で現像可能であるため安全衛生上の問題が解決できるものである。また、本発明方法によって得られるレジスト膜は上記塗膜性能に加えソルダレジストとしてハンダメッキ性に優れた性能を示す。

【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。以下、単に「部」および「%」とあるのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を意味する。

【0069】(a) 成分および(b) 成分の製造

30 製造例1

660部

195部

151.2部

1.2部

1.2部

※(注1) EOCN-104S: 日本化薬社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、数平均分子量約1600、エポキシ当量約220。

40 (注2) FM5511: チッソ社製の、前記式[3]で表わされるジグリシジルポリシロキサン、数平均分子量約1300、エポキシ当量約650。

※ [0070] 製造例2

789部

195部

151.2部

1.2部

1.2部

間加熱して樹脂酸価0.5のエポキシエステル樹脂溶液を得た。この溶液を約50°Cに冷却した後、N,N-ジ

17

エチルエタノールアミン 140.4部、酢酸 72部を加え、70°Cで10時間反応させて固体分約75%の樹脂溶液A-2を得た。

(注3) EBPS-300：日本化薬社製の変性ビスフ*

BREN-S (注4)	840部
FM-5521 (注5)	243部
をエチレングリコールモノブチルエーテル 468.3部の入ったフラスコ中に配合し、溶解させた後、	
アクリル酸	222.6部
1,4-チオキサン	72部
エチルスルフィド	27部
ハイドロキノン	0.6部

を加え、70°Cで10時間反応させて固体分約75%の樹脂溶液A-3を得た。

(注4) BREN-S：日本化薬社製の臭素化ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、数平均分子量約1100、エポキシ当量約280。

* (注5) FM-5521：チッソ社製の、前記式[3]で表わされるジグリシルボリシロキサン、数平均分子量約5400、エポキシ当量約2700。

[0071] 製造例3

エピコート1004 (注6)	960部
FM-5521	270部
をエチレングリコールモノブチルエーテル 462.8部の入ったフラスコ中に配合し、溶解させた後、	
アクリル酸	79.2部
N,N-ジエチルエタノールアミン	58.6部
トリブチルホスフィン	20.2部
ハイドロキノン	0.5部

を加え、50°Cで10時間反応させて固体分約75%の樹脂溶液A-4を得た。

(注6) エピコート1004：油化シェルエポキシ社製★

エピコート1004	960部
をエチレングリコールモノブチルエーテル 462.8部の入ったフラスコ中に配合し、溶解させた後、	
アクリル酸	72.0部
N,N-ジエチルエタノールアミン	58.6部
ハイドロキノン	0.4部

を加え、70°Cで10時間反応させて固体分約70%の樹脂溶液A-5を得た。

別のフラスコで

FM-5521	270部
アクリル酸	7.2部
トリブチルホスフィン	20.2部
ハイドロキノン	0.1部

を配合し、70°Cで10時間反応させて固体分100%の樹脂A-6を得た。ついで、この樹脂A-6に上記の樹脂液A-5を155.3.8部加えて室温で強く攪拌す★

フラスコ中に

FM-5521	270部
酢酸	6部
トリブチルホスフィン	20.2部

を配合し、70°Cで10時間反応させて固体分100%の樹脂A-8を得た。ついで、この樹脂A-8に製造例5で得た樹脂液A-5を155.3.8部加えて室温で強

☆ることにより固体分約75%の樹脂液A-7を得た。

[0074] 製造例6

く攪拌することにより固体分約75%の樹脂液A-9を得た。

[0075] 比較製造例1

製造例1において、EOCN-104S 660部およびFM5511 195部のかわりにEOCN-104S 726部を使用する以外は製造例1と同様に行って固形分72.8%の樹脂溶液B-1を得た。

比較製造例2

製造例2においてEBPS-300 789部およびFM5511 195部のかわりにEBPS-300 868部を使用する以外は製造例2と同様に行って固形分73.3%の樹脂溶液B-2を得た。

【0076】比較製造例3

製造例3においてBREN-S 840部およびFM-5521 243部のかわりにBREN-S 865部を使用する以外は製造例3と同様に行って固形分71.7%の樹脂溶液B-3を得た。

比較製造例4

製造例4においてエピコート1004 960部および*

表 I

* FM-5521 270部のかわりにエピコート1004 1056部を使用する以外は製造例4と同様に行って固形分72.4%の樹脂溶液B-4を得た。

比較製造例5

製造例5における樹脂液A-5(1553.8部)とFM-5521(270部)を混合し、室温で激しく攪拌することにより固形分74.6%の樹脂液B-5を得た。

【0077】製造例1～5および比較製造例1～5で得た樹脂液において、(a)成分であるエポキシ樹脂誘導体および(b)成分であるポリシロキサンのそれぞれの固形分における重合性不飽和基の濃度(モル/kg)および前記式[1]で表わされる非プロトン型オニウム塩含有基の濃度(モル/kg)を下記表1に示す。

【0078】

【表1】

樹脂液 例 Na液	(a) 成 分		(b) 成 分	
	重合性不飽和基 (モル/kg)	オニウム塩含有基 (モル/kg)	重合性不飽和基 (モル/kg)	オニウム塩含有基 (モル/kg)
製造 例	1 A-1	1.94	1.09	0.79
	2 A-2	1.72	0.97	0.79
	3 A-3	2.61	0.83	0.35
	4 A-4	0.91	0.49	0.35
	5 A-7	0.92	0.46	0.34
	6 A-9	0.92	0.46	0
比較 製造 例	1 B-1	1.92	1.10	—
	2 B-2	1.70	0.97	—
	3 B-3	2.60	0.83	—
	4 B-4	0.91	0.49	—
	5 B-5	0.92	0.46	0

【0079】実施例1

製造例1で得た樹脂液A-1を用いて次の配合で混練りし、本発明の光重合性組成物を得た。

配合

樹脂液A-1 133.3部(固

形分で100部)

光重合開始剤

(ダロキュア1173(注7))

133.3部(固

形分で100部)

光重合開始剤

8部

フタロシアニングリーン

微粉タルク 50部
オクチル酸鉛 0.1部
モダフロー(注8) 0.5部
(注7) ダロキュア1173: メルク社製の光重合開始剤
(注8) モダフロー: モンサント社製の表面調整剤

【0080】実施例2～6および比較例1～5
実施例1において、樹脂液A-1のかわりに後記表2の各例に示す樹脂液を固形分量で100部となる量使用す

る以外は実施例1と同様に行って光重合性組成物を得た。

【0081】かくして得られた組成物をインキとして用い、このものを予めエッチングした銅スルーホールプリント配線板上に乾燥膜厚で20~30μmになるようにシルクスクリーン法で塗布し80°Cで10分間予備乾燥した。現像性評価のためのサンプルはこの予備乾燥塗膜にネガマスクを密着させて超高圧水銀灯で800mJ/cm²光照射することによって作成した。また、現像性以外の性能評価用のサンプルは上記予備乾燥塗膜全面に直接、超高圧水銀灯で800mJ/cm²光照射し、その後で150°Cで25分焼き付けて作成した。

【0082】得られたサンプルについて、下記試験方法に従って試験を行なった。試験結果を後記表2に示す。

【試験方法】現像性：露光後のレジスト膜上に現像液として上水を用いて、25°Cでスプレー圧2kg/cm²の条件にて60秒間スプレーして行なった。

○：スルーホールの穴の中まで良好に現像できる。

×：ほとんど現像されない。

耐衝撃性：JIS K5400 8.3.2(1990)にしたがって行なった。尖端半径6.3mmの撃ち型を用いて500gのおもりを30cmの高さから落としてレジストの割れおよび剥がれを目視で評価した。

○：割れおよび剥がれが、まったく発生しない。

△：落下地点およびその周辺に部分的に割れを生じた。

×：落下地点およびその周辺部が剥離した。

【0083】ハンダメッキ性：サンプルを水性フラン

スCF330VH(タムラ化研(株)製)で処理し、80°Cで5分間熱風乾燥し、ついで260°Cのハンダ浴に10秒浸漬させる(フランクス処理-乾燥-浸漬)工程を1サイクルとして、これを5サイクル行ない、付着性によって評価した。付着性はJIS K5400 8.5.2(1990)の試験法に従いテストピースに1mm間隔で100ヶの基盤目状のカットを入れ、この部分にセロファン粘着テープを密着させ瞬時にはがした際に、剥離を生じていない枠目の数によって評価した。剥離を生じていない枠目の数が、100個を○、99~95個を△、94~50個を△、50個未満を×とした。

【0084】貯蔵安定性：実施例および比較例の光重合性組成物100ccをガラス瓶に入れ、密閉して30°Cの暗所に放置し、著しい増粘ないしはゲル化の生じる時間、または、著しい相分離を生じる時間を測定した。なお6ヶ月経過しても異常のないものは>6ヶ月と表示する。なお、実施例および比較例の光重合性組成物から得た現像性以外の性能評価用のサンプルについて、付着性試験[JIS K5400 8.5.2(1990)]に準ずる。】および耐薬品性試験[1,1,1-トリクロロエタン、トリクロレン、イソプロピルアルコール、塩化メチレン、10%塩酸水溶液、10%硫酸水溶液および5%水酸化ナトリウム水溶液のそれぞれの薬品について浸漬試験、浸漬条件は20°Cで60分間。]を行なったが、いずれのサンプルとも異常はなく、付着性、耐薬品性とも良好であった。

【0085】

【表2】

表 2

例 No	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
樹脂液種	A-1	A-2	A-3	A-4	A-7	A-9	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
現像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
ハンドメック性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△	×
貯蔵安定性	>6ヶ月	>6ヶ月	>6ヶ月	>6ヶ月	>6ヶ月	>6ヶ月	>6ヶ月	>6ヶ月	>6ヶ月	2日で >6ヶ月 相分離	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G 03 F 7/075

H 01 L 21/027

H 05 K 3/06

識別記号 庁内整理番号

511

6921-4E

F I

技術表示箇所

(72)発明者 岩沢 直純

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内